

基于 GC-IMS 分析不同提取方法对藏羊油风味的影响

赵玉欣, 韩丽娟, 葛世鹏, 孙胜男, 桂林生, 侯生珍, 王志有, 杨葆春

(青海大学 农牧学院, 西宁 810016)

摘要:为研究不同提取方法所得藏羊油风味的差异,采用感官评价及气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)技术结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)对不同提取方法(湿法熬制、干法熬制、微波加热法、索氏抽提法和超声辅助酶解法)所得藏羊油挥发性化合物的差异进行分析。结果表明;湿法熬制所得藏羊油其色泽、味道和气味强度感官评价得分均较高,感官品质最好;5种藏羊油中共鉴定出42种挥发性成分,其中醛类20种(13.68%~56.56%)、醇类10种(23.62%~42.11%)、酮类5种(3.01%~34.06%)、酯类5种(1.68%~12.95%)、酸类2种(11.40%~22.13%)。PCA结果表明,索氏抽提组藏羊油的挥发性物质与其他4组藏羊油的差异较大;OPLS-DA建立的模型能够有效区分不同提取方法所得藏羊油,根据变量投影重要性(VIP)值大于1筛选出16种特征挥发性成分,分别为丙酮、乙醇、乙酸乙酯、1-己醛D、丙醛、丁醇M、1-己醛M、2-甲基丁醛、3-甲基-1-丁醇M、3-甲基丁醛、1-戊醇、丁醇D、丁醛M、乙酸M、正戊醛M和丁醛D。综上,不同提取方法所得藏羊油的风味具有差异。

关键词:藏羊油;提取方法;感官评价;气相色谱-离子迁移谱;挥发性化合物

中图分类号:TS225.2;TS224.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)04-0125-08

Influence of different extraction methods on the flavor of Tibetan sheep oil based on GC-IMS

ZHAO Yuxin, HAN Lijuan, GE Shipeng, SUN Shengnan, GUI Linsheng, HOU Shengzhen, WANG Zhiyou, YANG Baochun

(College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: In order to study the differences in flavor of Tibetan sheep oil obtained by different extraction methods, the differences in volatile compounds of Tibetan sheep oil obtained by different extraction methods (wet boiling, dry boiling, microwave heating, Soxhlet extraction and ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis) were analyzed using sensory evaluation and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technology combined with principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA). The results showed that the score of color, taste and odor intensity of Tibetan sheep oil obtained by wet boiling were higher, and the sensory quality was the best. A total of 42 volatile components were identified in the five Tibetan sheep oils, including 20 aldehydes (13.68% - 56.56%), 10 alcohols (23.62% - 42.11%), 5 ketones (3.01% - 34.06%), 5 esters (1.68% - 12.95%), and 2 acids (11.40% - 22.13%). The results of PCA showed that the volatile

收稿日期:2023-10-07;修回日期:2024-12-18

基金项目:青海省科技厅重大科技专项;藏羊产业提质增效标准化生产体系构建(2022-NK-169);藏羊肉冷链关键技术 with 高值化利用技术集成与示范(2022-NK-169-4)

作者简介:赵玉欣(1999),女,硕士研究生,研究方向为肉品加工(E-mail)2906570101@qq.com。

通信作者:韩丽娟,副教授,硕士生导师,博士(E-mail)hlj880105@163.com。

compounds of Tibetan sheep oil in the Soxhlet extraction group were significantly different from those in other 4 groups. The model established by OPLS-DA was able to effectively differentiate between different extraction methods of Tibetan sheep oil, and 16 characteristic volatile components were screened based on the variable importance in projection (VIP) values greater

than 1, which were acetone, ethanol, ethyl acetate, 1-hexanal D, propionaldehyde, butanol M, 1-hexanal M, 2-methylbutanal, 3-methyl-1-butanol M, 3-methylbutanal, 1-pentanol, butanol D, butyraldehyde M, acetic acid M, valeraldehyde M, and butyraldehyde D. In conclusion, the flavor of Tibetan sheep oil obtained from different extraction methods has differences.

Key words: Tibetan sheep oil; extraction method; sensory evaluation; gas chromatography-ion mobility spectrometry; volatile compound

藏羊,又称藏系绵羊,是青海省的优势畜种之一,主要分布在高山地带,受青藏高原独特的生态环境和社会人文等的影响,其肉品营养价值高,肉质鲜嫩,具有高蛋白、低脂肪、低胆固醇等特点,有“绿色食品”的美誉^[1]。藏羊油作为藏羊副产品具有广泛的用途,如:在烹饪食物时用于煎、炸、调味;调配发膏、面脂、唇脂;与药物配合治疗多种疾病;另外,藏羊油在鞣制皮革、练帛、蚕丝脱胶等工艺中也有应用^[2]。

近些年,国内外学者针对动物油脂提取工艺开展了深入的研究。传统的提取方法有干法熬制和湿法熬制,其中湿法熬制相较于干法熬制所需的加热温度更低,得到的产品色泽与风味更佳。溶剂提取法是基于油脂与水不互溶而易溶于有机溶剂的特性,用有机溶剂将油脂从原料中提取出来的方法^[3]。超声波提取因其空化等作用可提高出油率^[4-5],通常作为一种油脂辅助提取方法^[6]。微波加热法熬炼油脂已有相关研究,该方法炼制时间短,生产效率高,油脂容易与油渣分离,且其所得油脂质量高。酶解法是利用蛋白酶破坏细胞壁的特性,降低乳状液稳定性,并加速油脂内脂蛋白等物质的分解,使油脂从原料中游离出来的方法,酶解法提取条件温和,可保留油脂内大量的活性物质,是一种无毒无害、天然环保的提取技术^[7]。风味是衡量油脂感官特性的关键指标,动物油脂的品质变化可通过其风味反映出来。不同的提取方法会导致油脂品质发生变化,这种变化会在油脂的挥发性成分中体现出来^[8-10]。因此,对不同提取方法所得藏羊油的风味进行分析具有重要意义。

目前,电子舌^[11]、电子鼻^[12]、气相色谱-质谱(GC-MS)^[13]等技术均可用于检测食品中的挥发性化合物。气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)是一种通过测定样品中挥发性有机成分的指纹信息,从而实现样品品质快速检测的新兴技术^[14-15],但其鲜有应用在藏羊油中挥发性成分的测定中。因此,本文采用GC-IMS检测不同方法(湿法熬制、干法熬制、微波加热法、索氏抽提法和超声辅助酶解法)提取的藏羊油的挥发性成分,建立其特征指纹

图谱,并结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)分析藏羊油中风味物质的变化情况,以期对藏羊油的生产质量控制提供鉴别评价的方法及标准。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

藏羊脂(固态,内脏羊脂),青海库库诺尔食品有限公司;盐酸、石油醚、无水乙醇、可溶性淀粉、中性蛋白酶(50 U/mg)等试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

DF-101S 恒温油浴锅;HH-6 数显恒温水浴锅;SOX406 脂肪测定仪;KQ-800D 超声波清洗机;FlavourSpec[®]气相离子迁移谱联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 藏羊油的提取

1.2.1.1 干法熬制

参照侯成立等^[16]的方法并稍作修改。称取100 g藏羊脂,放入120℃恒温油浴锅中熬制2 h,过滤得到粗藏羊油(G),于4℃冰箱保存备用。

1.2.1.2 湿法熬制

参照欧秀琼等^[17]的方法并稍作修改。称取100 g藏羊脂,按料水比1:3加入蒸馏水混匀,在130℃下熬煮15 min后,用分液漏斗分离油和水,得到粗藏羊油(S),于4℃冰箱保存备用。

1.2.1.3 索氏抽提法

参照GB 5009.6—2016的方法并稍作修改。称取45 g藏羊脂于250 mL锥形瓶中,加入120 mL 2 mol/L的盐酸溶液,用保鲜膜封住瓶口并戳上小孔,然后将锥形瓶放入100℃水浴锅中加热至沸腾,并保持1 h,加热期间每10 min旋转摇动一次。加热结束后过滤,并用热水冲洗锥形瓶数次,与样品一起过滤。将过滤得到的沉淀物和滤纸放入干燥箱中干燥,之后用新的滤纸包好,用棉线扎紧后,放入内衬有脱脂棉的滤纸筒中,加入石油醚至滤纸筒浸渍体积的2/3,于80℃下抽提3.5 h,滤液干燥后,即得粗藏羊油(C),于4℃冰箱保存备用。

1.2.1.4 微波加热法

参照柴向华等^[18]的方法并稍作修改。称取 100 g 藏羊脂于凹形瓷盘内,在微波功率 200 W 下加热 12 min,经 0.125 mm(120 目)不锈钢检验筛过滤后得粗藏羊油(W),于 4℃ 冰箱保存备用。

1.2.1.5 超声辅助酶解法

参照孙佳宁等^[19]的方法并稍作修改。称取 20 g 藏羊脂于 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 蒸馏水,用磷酸盐缓冲液调节 pH 至 7,加入 0.2 g 中性蛋白酶,在超声波功率 320 W 下超声处理 34 min,然后在 46℃ 下酶解 2 h。酶解结束后,将温度升至 80℃ 灭酶 10 min,随后将酶解液倒入离心管内,8 000 r/min 离心 5 min,收集上层液体得到粗藏羊油(M),于 4℃ 冰箱保存备用。

1.2.2 藏羊油的感官评价

将藏羊油提前从冰箱中取出并放至室温后,放入通透性好、表面光滑、材料及规格一致的玻璃容器中,编码后进行感官评价。评价过程采用油脂等级评价法^[20],由 15 名(男生 7 名,女生 8 名)经过培训的人员组成感官评价小组,采用百分制从味道、气味强度、色泽、透明度、杂质 5 个方面对不同提取方法的藏羊油进行评分,并绘制雷达图。感官评价标准见表 1。

表 1 感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard

| 项目 | 评分标准 | 得分 |
|------|---------------|-------|
| 味道 | 有较强腥味及膻味 | 1~5 |
| | 少量腥味及膻味 | 6~10 |
| | 较浓郁的脂香味 | 11~15 |
| | 浓郁的脂香味 | 16~20 |
| 气味强度 | 气味强度小,需仔细扇闻 | 1~7 |
| | 气味强度适中,需扇闻 | 8~14 |
| | 气味强度较大,靠近即能闻见 | 15~20 |
| 色泽 | 黄色 | 1~7 |
| | 淡黄色 | 8~14 |
| | 乳白色 | 15~20 |
| 透明度 | 浑浊,组织不均匀 | 1~7 |
| | 较浑浊,组织均匀 | 8~14 |
| | 澄清透亮,组织均匀 | 15~20 |
| 杂质 | 有较大颗粒杂质 | 1~7 |
| | 有细微杂质 | 8~14 |
| | 无肉眼可见杂质 | 15~20 |

1.2.3 藏羊油挥发性成分的测定

取 1.0 g 粗藏羊油于 20 mL 顶空瓶中进行采样后,采用 FlavourSpec[®] 气相离子迁移谱联用仪进行检测,每个样品检测 3 次。顶空采样条件:进样量 500 μ L,孵育时间 20 min,孵育温度 50℃,孵化转速 500 r/min,进样针温度 85℃。GC-IMS 条件:WAX

色谱柱(30 m \times 0.53 mm, 1 μ m);柱温 60℃;载气/漂移气为 N₂;初始气相载气流速 2 mL/min,保持 2 min 后在 8 min 内增至 10 mL/min,接着在 15 min 内增至 100 mL/min;IMS 温度 45℃;漂移气流速 150 mL/min。

利用 VOCal 软件对样品进行分析,利用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析,采用峰面积归一化法进行定量。

1.2.4 数据处理

利用 Reporter 和 Gallery Plot 插件得到差异图谱和指纹图谱;利用 Dynamic PCA 插件进行 PCA;采用 Simca 进行 OPLS-DA。

2 结果与讨论

2.1 不同提取方法对藏羊油感官品质的影响

不同提取方法藏羊油的感官雷达图见图 1。

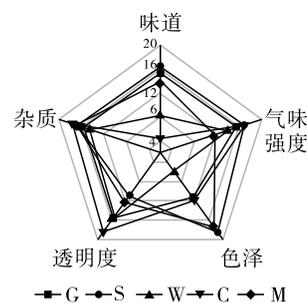


图 1 不同提取方法藏羊油感官雷达图

Fig. 1 Sensory radargram of Tibetan sheep oil extracted by different methods

由图 1 可知,5 种提取方法所得藏羊油的杂质和气味强度得分均较高,索氏抽提组藏羊油的透明度得分最高,但其味道得分最低,可能是提取过程中石油醚挥发不完全,使其带有特殊的试剂味道。干法熬制组藏羊油的透明度得分较高,有较浓郁的脂香味。湿法熬制组藏羊油的味、色泽、气味强度得分均较高,呈乳白色且具有浓郁脂香味,因此其接受程度较高。

2.2 不同提取方法对藏羊油挥发性成分的影响

2.2.1 GC-IMS 二维俯视图分析

不同提取方法藏羊油中挥发性成分的 GC-IMS 二维俯视图如图 2 所示。图中每个点代表一种挥发性化合物,随着挥发性化合物浓度的升高,点的颜色会从白色变为红色^[21]。

由图 2 可知,不同提取方法藏羊油的挥发性物质的种类和浓度存在差异。大部分挥发性化合物的保留时间处于 200~800 s 之间,个别挥发性化合物的保留时间处于 800~1 200 s 之间,这可能是这些化合物具有更低的极性,导致其在非极性柱上保留

时间比极性化合物长^[22]。

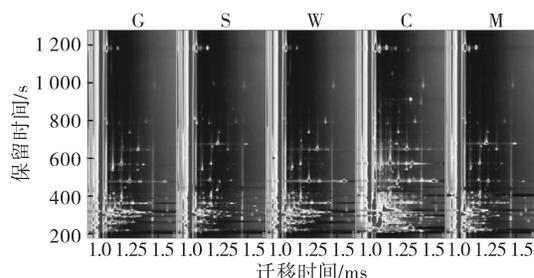


图2 不同提取方法藏羊油挥发性成分的GC-IMS二维俯视图

Fig. 2 GC-IMS two-dimensional top view of volatile components of Tibetan sheep oil extracted by different methods

2.2.2 GC-IMS 二维差异图谱分析

为了更加明显地比较不同提取方法藏羊油挥发性成分之间的差异,采用差异对比模式,以干法熬制藏羊油的图谱为参比对象,其他样品的图谱扣减参比,浓度相同的挥发性成分颜色抵消为白色,结果如图3所示。图中红色表示挥发性成分含量高于参比对象,蓝色表示挥发性成分含量低于参比对象。

由图3可知,湿法熬制、微波加热、索氏抽提、超声辅助酶解4个处理组藏羊油的图谱中均出现不同数量的红色和蓝色斑点。湿法熬制组图谱中主要是

蓝色斑点,说明其样品中大部分挥发性成分含量低于干法熬制组;微波加热组图谱中红色斑点和蓝色斑点都比较少,且颜色较浅,说明其挥发性成分与干法熬制组差异较小;索氏抽提组图谱中红色斑点较多,说明其样品中大部分挥发性成分的含量高于干法熬制组;超声辅助酶解组图谱中蓝色斑点较多,但颜色比较浅,说明其挥发性成分与干法熬制组差异较小。

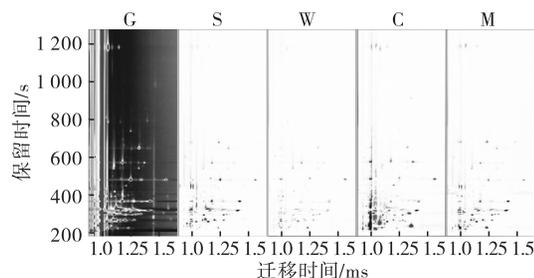


图3 不同提取方法藏羊油挥发性成分的GC-IMS二维差异图谱

Fig. 3 GC-IMS two-dimensional difference plots of volatile components of Tibetan sheep oil extracted by different methods

2.2.3 不同提取方法藏羊油挥发性成分分析

不同提取方法藏羊油的挥发性成分及相对含量如表2所示。

表2 不同提取方法藏羊油的挥发性成分及相对含量

Table 2 Relative contents of volatile components of Tibetan sheep oil extracted by different methods

| 化合物 | CAS号 | 相对含量/% | | | | | 气味描述 |
|-------------|-----------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| | | G | S | W | C | M | |
| 醛类 | | | | | | | |
| (E)-2-己烯醛 | 6728-26-3 | 0.14 ^b | 0.13 ^b | 0.21 ^a | 0.22 ^a | 0.14 ^b | 青草味、苹果香 |
| (E)-2-戊烯醛 D | 1576-87-0 | 0.07 ^b | 0.06 ^b | 0.06 ^b | 0.32 ^a | 0.06 ^b | 草莓味、水果香、番茄味 |
| (E)-2-戊烯醛 M | 1576-87-0 | 1.51 ^b | 0.87 ^c | 0.87 ^c | 2.54 ^a | 0.89 ^c | 草莓味、水果香、番茄味 |
| 1-己醛 D | 66-25-1 | 2.26 ^b | 0.36 ^c | 5.80 ^a | 6.00 ^a | 0.75 ^c | 青草味、乳香、脂肪味 |
| 1-己醛 M | 66-25-1 | 5.61 ^c | 1.02 ^e | 7.68 ^a | 6.37 ^b | 4.13 ^d | 青草味、乳香、脂肪味 |
| 1-壬醛 | 124-19-6 | 0.31 ^d | 0.49 ^{bc} | 0.44 ^c | 0.55 ^b | 0.68 ^a | 脂肪味、柑橘味、青草味 |
| 1-辛醛 | 124-13-0 | 0.27 ^c | 0.42 ^b | 0.60 ^a | 0.52 ^{ab} | 0.51 ^{ab} | 脂肪味、肥皂味、柠檬味、青草味 |
| 2-糠醛 D | 98-01-1 | 0.10 ^b | 0.17 ^{ab} | 0.08 ^b | 0.22 ^a | 0.15 ^{ab} | 甜杏仁面包味 |
| 2-糠醛 M | 98-01-1 | 1.18 ^{bc} | 1.86 ^b | 0.83 ^c | 4.06 ^a | 2.16 ^b | 甜杏仁面包味 |
| 2-甲基-2-丙烯醛 | 78-85-3 | 0.67 ^b | 1.00 ^b | 0.79 ^b | 2.08 ^a | 0.81 ^b | |
| 2-甲基丁醛 | 96-17-3 | 4.15 ^a | 0.29 ^c | 2.64 ^b | 0.07 ^c | 0.08 ^c | 可可味、杏仁味 |
| 3-甲基丁醛 | 590-86-3 | 4.29 ^a | 0.55 ^b | 4.22 ^a | 0.26 ^b | 0.19 ^b | 麦芽香 |
| 丁醛 D | 123-72-8 | 2.45 ^a | 0.30 ^b | 2.46 ^a | 0.43 ^b | 0.30 ^b | 辛辣味、青草味 |
| 丁醛 M | 123-72-8 | 4.14 ^a | 2.07 ^c | 3.33 ^b | 1.09 ^d | 1.37 ^d | 辛辣味、青草味 |
| 庚醛 D | 111-71-7 | 0.19 ^c | 0.12 ^c | 0.51 ^b | 0.68 ^a | 0.14 ^c | 脂肪味、柑橘味、酸腐味 |
| 庚醛 M | 111-71-7 | 2.09 ^b | 0.82 ^d | 3.40 ^a | 3.32 ^a | 1.42 ^c | 脂肪味、柑橘味、酸腐味 |
| 正戊醛 D | 110-62-3 | 5.97 ^a | 0.39 ^e | 5.40 ^b | 3.58 ^c | 0.83 ^d | 杏仁味、麦芽香、辛辣味 |
| 正戊醛 M | 110-62-3 | 6.10 ^a | 1.74 ^e | 5.36 ^b | 2.53 ^d | 3.17 ^c | 杏仁味、麦芽香、辛辣味 |
| 丙醛 | 123-38-6 | 6.32 ^b | 0.82 ^d | 8.99 ^a | 1.41 ^c | 1.94 ^c | 苹果香、樱桃香 |
| 2-甲基丙醛 | 78-84-2 | 1.80 ^b | 0.20 ^d | 2.89 ^a | 0.35 ^c | 0.19 ^d | 刺激性气味、麦芽香、青草味 |
| 醇类 | | | | | | | |
| 1-戊醇 | 71-41-0 | 0.33 ^c | 0.37 ^c | 0.54 ^a | 0.49 ^{ab} | 0.44 ^b | 香脂味、香油味 |

续表 2

| 化合物 | CAS 号 | 相对含量/% | | | | | 气味描述 |
|-------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| | | G | S | W | C | M | |
| 1-戊烯-3-醇 | 616-25-1 | 1.70 ^b | 1.32 ^c | 2.41 ^a | 1.12 ^c | 1.82 ^b | 刺激性黄油味 |
| 1-丙醇 D | 71-23-8 | 0.05 ^b | 0.05 ^b | 0.16 ^a | 0.04 ^b | 0.06 ^b | 醇香、刺激性气味 |
| 1-丙醇 M | 71-23-8 | 0.69 ^d | 0.48 ^e | 1.45 ^a | 0.76 ^c | 1.03 ^b | 醇香、刺激性气味 |
| 2-甲基-1-丙醇 | 78-83-1 | 0.52 ^c | 3.60 ^a | 0.48 ^c | 0.68 ^c | 1.33 ^b | 较苦的葡萄酒味 |
| 3-甲基-1-丁醇 D | 123-51-3 | 0.11 ^c | 1.27 ^b | 0.11 ^c | 0.12 ^c | 2.10 ^a | 威士忌味、麦芽香、烧焦味 |
| 3-甲基-1-丁醇 M | 123-51-3 | 0.22 ^c | 5.95 ^b | 0.20 ^c | 0.67 ^c | 7.68 ^a | 威士忌味、麦芽香、烧焦味 |
| 丁醇 D | 71-36-3 | 0.81 ^b | 0.31 ^c | 0.23 ^c | 4.27 ^a | 0.45 ^c | 药味、水果香 |
| 丁醇 M | 71-36-3 | 4.33 ^b | 1.84 ^d | 1.66 ^d | 7.78 ^a | 3.28 ^c | 药味、水果香 |
| 乙醇 | 64-17-5 | 18.06 ^b | 8.79 ^c | 16.38 ^b | 17.17 ^b | 23.92 ^a | 甜味 |
| 酮类 | | | | | | | |
| 1-羟基-2-丙酮 | 116-09-6 | 0.25 ^c | 0.75 ^a | 0.30 ^c | 0.30 ^c | 0.53 ^b | 乙醚味 |
| 2-丁酮 | 78-93-3 | 0.32 ^d | 1.07 ^a | 0.67 ^b | 0.14 ^c | 0.49 ^c | |
| 3-戊酮 | 96-22-0 | 0.27 ^c | 2.94 ^a | 0.30 ^c | 0.24 ^c | 1.17 ^b | 威士忌味、麦芽香、烧焦味 |
| 3-羟基-2-丁酮 | 513-86-0 | 0.45 ^c | 0.88 ^b | 0.26 ^c | 0.39 ^c | 0.92 ^a | 黄油味、奶油香 |
| 丙酮 | 67-64-1 | 5.28 ^c | 28.42 ^a | 5.21 ^c | 1.94 ^d | 10.13 ^b | 甜味 |
| 酯类 | | | | | | | |
| 2-甲基丁酸乙酯 | 7452-79-1 | 0.07 ^b | 1.52 ^a | 0.07 ^b | 0.08 ^b | 0.32 ^b | 苹果香 |
| 乙酸乙酯 | 141-78-6 | 2.29 ^b | 2.67 ^b | 1.16 ^c | 11.33 ^a | 1.30 ^c | 菠萝味 |
| 异丁酸乙酯 D | 97-62-1 | 0.09 ^b | 0.64 ^a | 0.08 ^b | 0.08 ^b | 0.11 ^b | 甜味、橡胶味 |
| 异丁酸乙酯 M | 97-62-1 | 0.22 ^b | 2.80 ^a | 0.16 ^b | 0.27 ^b | 0.60 ^b | 甜味、橡胶味 |
| 丙酸丙酯 | 106-36-5 | 0.39 ^a | 0.25 ^a | 0.21 ^a | 1.19 ^a | 0.27 ^a | 菠萝味 |
| 酸类 | | | | | | | |
| 乙酸 D | 64-19-7 | 1.32 ^a | 2.06 ^a | 0.96 ^a | 1.85 ^a | 2.35 ^a | 酸味 |
| 乙酸 M | 64-19-7 | 12.61 ^b | 18.30 ^a | 10.44 ^b | 12.49 ^b | 19.78 ^a | 酸味 |

注:同行不同字母表示差异显著($p < 0.05$);气味特征来自气味描述数据库(Flavornet and human odor space);M表示单体,D表示二聚体。下同

Note: Different letters in the same row indicate significant differences ($p < 0.05$) and odor characteristics were obtained from Flavornet and human odor space. M denotes monomer, D denotes dimer. The same below

由表 2 可知,5 种藏羊油中共鉴定出 42 种挥发性成分,其中醛类 20 种(13.68%~56.56%)、醇类 10 种(23.62%~42.11%)、酮类 5 种(3.01%~34.06%)、酯类 5 种(1.68%~12.95%)、酸类 2 种(11.40%~22.13%)。

醛类是藏羊油中最丰富的一类挥发性物质,主要来源于脂肪酸的降解,由于其较低的气味阈值,通常在食用油产品的风味中发挥着重要作用。索氏抽提组和微波加热组藏羊油中(*E*)-2-己烯醛、1-己醛 D、1-己醛 M、庚醛 D、庚醛 M 的含量均显著高于湿法熬制组、干法熬制组和超声辅助酶解组,这可能是由于索氏抽提组和微波加热组藏羊油中亚油酸含量较高,经裂解后得到醛类分解产物更多^[23]。相比其他 4 种藏羊油,干法熬制组藏羊油中正戊醛 D 和正戊醛 M 含量最高,使其呈现杏仁味、麦芽香、辛辣味。干法熬制组藏羊油中 2-甲基丁醛含量显著高于其他 4 组,具有可可味、杏仁味,可以较好地与其他方法提取的藏羊油区分开。总的来说,醛类物质的含量越高,代表其氧化程度越严重,对藏羊油的

香气越不利。在本研究中,湿法熬制组藏羊油中醛类物质总含量(13.68%)最低,一定程度上表明其油脂质量较其他组更佳。

醇类主要来源于脂质的氧化或羰基的还原合成。醇类是长链酯类化合物的重要前体物质,主要通过脂肪氧化降解产生^[24],其阈值高于醛类^[25]。乙醇的气味阈值相对较高,对风味的贡献较小^[26]。湿法熬制组藏羊油中 2-甲基-1-丙醇含量显著高于其他组,使其呈较苦的葡萄酒味。超声辅助酶解组藏羊油中 3-甲基-1-丁醇 D 和 3-甲基-1-丁醇 M 含量显著高于其他组,使其呈现威士忌味、麦芽香、烧焦味。索氏抽提组藏羊油中丁醇 D 和丁醇 M 含量最高,为藏羊油贡献药味、水果香。

酯类是比较重要的呈香物质,对食品风味调节起到一定的作用^[27],通常赋予食品怡人的果香^[28]。研究表明,酯类即使在很低的浓度下也对食品的香味起着至关重要的作用,短链酯(C1~C10)具有愉快的水果甜味特征,而含有长链酸的酯类有轻微的

油脂味^[29]。湿法熬制组藏羊油中 2 - 甲基丁酸乙酯、异丁酸乙酯 M 和异丁酸乙酯 D 含量显著高于其他组,赋予藏羊油苹果香、甜味和橡胶味。索氏抽提组藏羊油中乙酸乙酯含量,显著高于其他组,使藏羊油呈现菠萝味。

酮类物质对风味具有一定的贡献作用。湿法熬制组藏羊油中除了 3 - 羟基 - 2 - 丁酮外,其余酮类(1 - 羟基 - 2 - 丙酮、2 - 丁酮、3 - 戊酮和丙酮)的含量均显著高于其他组,赋予了藏羊油乙醚味、威士忌味、麦芽香、烧焦味、甜味。

酸类化合物与羊肉膻味的形成有很大的关系,尤其是 C6、C8、C10 等低级挥发性脂肪酸,其中以 4 - 甲基辛酸、4 - 乙基辛酸和 4 - 甲基壬酸为代

表^[30],但不同提取方法藏羊油中均未发现上述 3 种支链脂肪酸,说明羊油膻味较羊肉轻。乙酸具有刺激性气味,不同提取方法藏羊油中乙酸 D 含量差异不显著,超声辅助酶解组和湿法熬制组藏羊油中乙酸 M 含量最高。

2.2.4 GC - IMS 指纹图谱分析

指纹图谱可以呈现出样品的完整挥发性有机物信息以及样品间挥发性有机物的差异。不同提取方法藏羊油挥发性成分 GC - IMS 指纹图谱如图 4 所示。图中每行代表一个样品中选取的全部信号峰;每列色块的亮暗程度及面积大小,表示挥发性物质峰值强度的大小^[31],其中图谱颜色由深至浅表明挥发性物质的峰值强度由高到低。

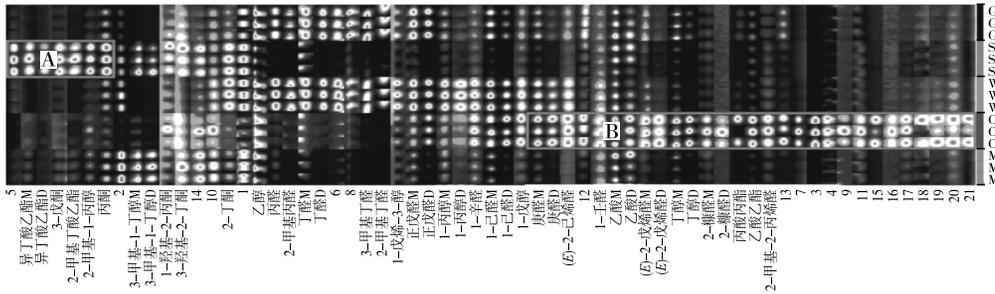


图 4 不同提取方法藏羊油挥发性成分的 GC - IMS 指纹图谱

Fig. 4 GC - IMS fingerprints of volatile components of Tibetan sheep oil extracted by different methods

由图 4 可知,部分挥发性物质只在某一样品中含量最高,可用这些物质区分不同样品。A 区域中的 7 种物质,其中鉴定出的 6 种物质即异丁酸乙酯 M、异丁酸乙酯 D、3 - 戊酮、2 - 甲基丁酸乙酯、2 - 甲基 - 1 - 丙醇、丙酮在湿法熬制组藏羊油中含量最高,其主要为酯类和醇类物质;B 区域中的物质在索氏抽提组藏羊油中含量最高,共有 29 种,其中鉴定出的只有 15 种,即庚醛 M、庚醛 D、(E) - 2 - 己烯醛、1 - 壬醛、乙酸 M、乙酸 D、(E) - 2 - 戊烯醛 M、(E) - 2 - 戊烯醛 D、丁醇 M、丁醇 D、2 - 糠醛 M、2 - 糠醛 D、丙酸丙酯、乙酸乙酯、2 - 甲基 - 2 - 丙烯醛,这些物质离子峰强度较高,主要为醛类物质;干法熬制组和微波加热组藏羊油的挥发性成分指纹图谱最相近,主要有正戊醛 D、正戊醛 M、1 - 戊烯 - 3 - 醇、2 - 甲基丁醛、3 - 甲基丁醛、丁醛 D、丁醛 M、2 - 甲基丙醛、丙醛和乙醇,超声辅助酶解组藏羊油的挥发性物质种类最少。

2.3 不同提取方法藏羊油挥发性成分 PCA

不同提取方法藏羊油中挥发性成分的 PCA 图如图 5 所示。

由图 5 可知,主成分 1(PC1)的贡献率为 45.6%,主成分 2(PC2)的贡献率为 34.9%,主成分 3(PC3)的贡献率为 7.2%,累积贡献率达到 87.7%,说明

PC1、PC2 和 PC3 能够很好地代表样品中所含挥发性风味物质。同一提取方法藏羊油中挥发性物质基本集中在同一区域,说明样品平行性较好,且各提取方法藏羊油间无重叠部分,其中,索氏抽提组距其他 4 组较远,说明索氏抽提组藏羊油中的挥发性物质与湿法熬制、微波加热、干法熬制组和超声辅助酶解组的差异较大。因此,可以根据特征挥发性物质来区分不同提取方法所得藏羊油。

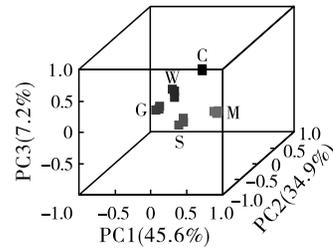


图 5 不同提取方法藏羊油挥发性成分的 PCA 图

Fig. 5 PCA diagram of volatile components of Tibetan sheep oil extracted by different methods

2.4 不同提取方法藏羊油中挥发性成分的 OPLS - DA

为了进一步探究不同提取方法藏羊油中挥发性风味物质的差异,基于 OPLS - DA 的化学计量学方法对挥发性风味物质数据进行了分析。不同提取方法藏羊油中挥发性成分的 OPLS - DA 评分图如图 6 所示,置换检验图如图 7 所示。

本次分析中的自变量拟合指数(R_x^2)为 0.936, 因变量拟合指数(R_y^2)为 0.998, 模型预测指数(Q^2)为 0.963, R^2 和 Q^2 均大于 0.5, 说明 OPLS-DA 模型对不同提取方法藏羊油中挥发性风味物质的分析具有较好的预测能力。由图 6 可知, 5 种藏羊油样本在 OPLS-DA 评分图上类聚较好, 组内差异较小, 组间完全分离。其中干法熬制组和微波加热组聚为一类, 湿法熬制组和超声辅助酶解组聚为一类, 索氏抽提组单独聚为一类, 表明索氏抽提组与其他组藏羊油之间的风味差异较大。

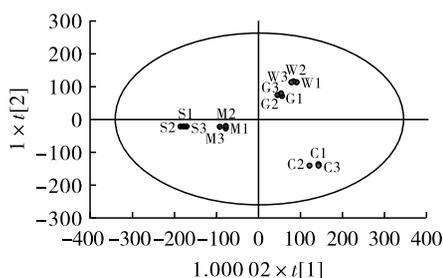


图 6 不同提取方法藏羊油的 OPLS-DA 评分图

Fig. 6 OPLS-DA scoring plots of Tibetan sheep oil extracted by different methods

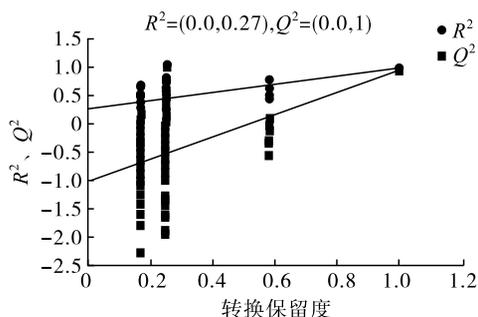


图 7 不同提取方法藏羊油置换检验图

Fig. 7 Replacement test plots of Tibetan sheep oil extracted by different methods

如图 7 所示, 经过 200 次交叉验证, 模型的 Q^2 回归线仍与横坐标相交, 且与纵坐标相交的截距小于零, 说明模型可靠, 没有过拟合。综上, 模型能够较好地判别和区分不同提取方法的藏羊油。

2.5 不同提取方法藏羊油挥发性成分中特征风味化合物

变量投影重要性(VIP)值可以反映风味物质对模型分类的贡献程度, VIP 值越大, 贡献程度越大^[32]。以 VIP 值大于 1 为指标筛选特征挥发性成分, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知: 共有 16 种挥发性成分的 VIP 值大于 1, 包括醛类物质 8 种, 分别为 1-己醛 D、丙醛、1-己醛 M、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、丁醛 M、正戊醛 M、丁醛 D; 醇类物质 5 种, 分别为乙醇、丁醇 M、丁醇 D、3-甲基-1-丁醇 M、1-戊醇; 此外还

有乙酸乙酯、丙酮和乙酸 M 3 种物质。其中, 丙酮 VIP 值最大, 为 2.04, 湿法熬制组藏羊油中丙酮含量最高, 赋予藏羊油甜味; 乙醇、乙酸乙酯、1-己醛 D、丙醛、丁醇 M 的 VIP 值均大于 1.5, 整体贡献度较大, 赋予藏羊油甜味、菠萝味、青草味、乳香和水果香等。

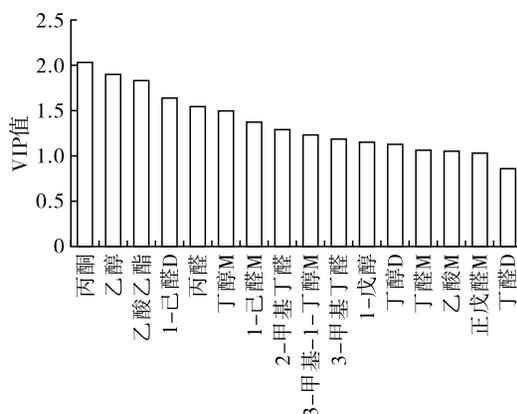


图 8 不同提取方法藏羊油挥发性成分的 VIP 值

Fig. 8 Volatile component VIP values of Tibetan sheep oil extracted by different extraction methods

3 结论

本研究对不同提取方法所得藏羊油的感官品质进行评定, 并采用 GC-IMS 技术结合 PCA 与 OPLS-DA 探究了不同提取方法藏羊油中挥发性成分之间的差异。结果表明: 湿法熬制组藏羊油色泽、味道和气味强度感官评价得分都高于其他 4 种提取方法的, 感官品质最好。5 种藏羊油中共鉴定出 42 种挥发性成分, 其中醛类 20 种 (13.68% ~ 56.56%)、醇类 10 种 (23.62% ~ 42.11%)、酮类 5 种 (3.01% ~ 34.06%)、酯类 5 种 (1.68% ~ 12.95%)、酸类 2 种 (11.40% ~ 22.13%)。PCA 结果表明, 索氏抽提组藏羊油的挥发性物质与湿法熬制、微波加热、干法熬制组和超声辅助酶解组的差异较大。OPLS-DA 分析结合 VIP 值筛选出 16 种特征挥发性成分 (8 种醛类、5 种醇类、1 种酯类、1 种酮类和 1 种酸类)。该研究基于 GC-IMS 技术对不同提取方法藏羊油的风味物质进行分析, 对藏羊油的品质鉴定及制取工艺具有一定的指导作用。

参考文献:

- [1] 刘海珍, 焦小鹿. 青海藏羊的产肉性能及肉食用品质的分析研究[J]. 中国草食动物, 2006, 26(4): 60-62.
- [2] 王星光, 宋宇. 先秦至汉代动物油脂加工与应用研究[J]. 中国农史, 2019, 38(5): 27-40, 26.
- [3] 张佰帅, 王宝维. 动物油脂提取及加工技术研究进展[J]. 中国油脂, 2010, 35(12): 8-11.
- [4] SENRAYAN J, VENKATACHALAM S. Ultrasonic acoustic cavitation as a novel and emerging energy efficient

- technique for oil extraction from kapok seeds [J/OL]. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2020, 62: 102347 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102347>.
- [5] CRAVOTTO G, BOFFA L, MANTEGNA S, et al. Improved extraction of vegetable oils under high - intensity ultrasound and/or microwaves [J]. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15(5): 898 - 902.
- [6] JOVEN J M O, GADIAN J T, PEREZ M A, et al. Optimized ultrasonic - assisted oil extraction and biodiesel production from the seeds of *Maesopsis eminii* [J/OL]. *Ind Crops Prod*, 2020, 155: 112772 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112772>.
- [7] 赵津好, 张玉锋, 董泽来, 等. 椰子油酶法提取工艺优化及抗氧化活性评价 [J]. *中国粮油学报*, 2025, 40(1): 120 - 127.
- [8] 宋亚, 王元泽, 冯鑫鑫, 等. 6 种不同方法提取的八月瓜果籽油品质特征研究 [J/OL]. *中国粮油学报*: 1 - 17 [2024 - 12 - 18]. <https://doi.org/10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.001011>.
- [9] 姜涛, 邹焯, 于纹婧, 等. 不同提取工艺对鸡油理化性质与挥发性风味物质的影响 [J]. *食品工业科技*, 2024, 45(12): 92 - 100.
- [10] 朱庆文. 提取方法对樟树籽仁原油活性物质和挥发组分及樟树籽仁蛋白特性的影响 [D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- [11] 贾哲, 陈晓婷, 潘南, 等. 基于电子舌快速检测冷藏双斑东方鲀的新鲜度 [J]. *现代食品科技*, 2021, 37(5): 220 - 229.
- [12] 阚启鑫, 黄宇杏, 杜洁, 等. 不同压榨工艺下花生油风味成分的变化 [J]. *现代食品科技*, 2021, 37(12): 221 - 229.
- [13] 王永瑞, 陈卓, 赵巧玲, 等. 3 种市售红花籽油香气组分鉴定与分析 [J]. *粮食与油脂*, 2018, 31(5): 27 - 30.
- [14] CAVANNA D, ZANARDI S, DALL'ASTA C, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness [J]. *Food Chem*, 2019, 271: 691 - 696.
- [15] RODRÍGUEZ - MAECKER R, VYHMEISTER E, MEISEN S, et al. Identification of terpenes and essential oils by means of static headspace gas chromatography - ion mobility spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409(28): 6595 - 6603.
- [16] 侯成立, 周渝迪, 高远, 等. 羊尾脂精炼工艺优化研究 [J]. *食品科技*, 2017, 42(5): 111 - 115.
- [17] 欧秀琼, 钟正泽, 解华东, 等. 鸭油提取工艺研究 [J]. *中国油脂*, 2020, 45(9): 8 - 11.
- [18] 柴向华, 陈春, 吴克刚. 微波法熬制鸡油工艺条件的研究 [J]. *食品科技*, 2013, 38(11): 133 - 136.
- [19] 孙佳宁, 张莉, 朱明睿, 等. 超声辅助酶解法提取羊油工艺优化 [J]. *中国油脂*, 2021, 46(9): 15 - 21.
- [20] Official methods and recommended practices of the AOCS [M]. 5th ed. Champaign: AOCS Press, 1997.
- [21] PUTRI A R, ALIAÑO - GONZÁLEZ M J, FERREIRO M, et al. Development of a methodology based on headspace - gas chromatography - ion mobility spectrometry for the rapid detection and determination of patin fish oil adulterated with palm oil [J]. *Arab J Chem*, 2020, 13(10): 7524 - 7532.
- [22] CHEN T, CHEN X, LU D, et al. Detection of adulteration in canola oil by using GC - IMS and chemometric analysis [J/OL]. *Int J Anal Chem*, 2018, 2018: 3160265 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1155/2018/3160265>.
- [23] XU L, MEI X, WU G, et al. Inhibitory effect of antioxidants on key off - odors in French fries and oils and prolong the optimum frying stage [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2022, 162: 113417 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113417>.
- [24] 杨永兴, 孟新涛, 许铭强, 等. 基于 GC - IMS 技术分析不同提取方式对辣椒籽油挥发性成分的影响 [J]. *食品研究与开发*, 2023, 44(6): 184 - 192.
- [25] XU L, WANG S, TIAN A, et al. Characteristic volatile compounds, fatty acids and minor bioactive components in oils from green plum seed by HS - GC - IMS, GC - MS and HPLC [J/OL]. *Food Chem X*, 2023, 17: 100530 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100530>.
- [26] WU W, ZHAN J, TANG X, et al. Characterization and identification of pork flavor compounds and their precursors in Chinese indigenous pig breeds by volatile profiling and multivariate analysis [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 385: 132543 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132543>.
- [27] 夏纯凤, 吴苏喜, 王彦心, 等. 基于 GC - IMS 技术分析湿提和热榨油茶籽油风味的差异 [J]. *中国油脂*, 2023, 48(5): 141 - 145.
- [28] SUN X, WANG Y, LI H, et al. Changes in the volatile profile, fatty acid composition and oxidative stability of flaxseed oil during heating at different temperatures [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2021, 151: 112137 [2023 - 10 - 07]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112137>.
- [29] 田星, 任佳鑫, 穆馨怡, 等. 不同食盐添加量的中式风干香肠挥发性风味成分的鉴定和分析 [J]. *肉类工业*, 2019(4): 17 - 21.
- [30] 马雪平, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 GC - MS、DSA 结合 PLSR 研究羊脂处理方式对热反应体系风味形成的影响 [J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 194 - 201.
- [31] 武东昕, 孟新涛, 马燕, 等. 基于 GC - IMS 技术分析加工关键单元对 NFC 比谢克幸甜瓜汁风味的影响 [J]. *现代食品科技*, 2021, 37(10): 220 - 229.
- [32] 杨学博, 陈秋翰, 刘寿春, 等. 基于 GC - IMS 和 OPLS - DA 分析酵母 - 藿香复合对罗非鱼脱腥效果的影响 [J/OL]. *食品与发酵工业*: 1 - 11 [2024 - 12 - 07]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036573>.